Über die Phosphorescenzspektren einiger aromatischer Verbindungen bei niedriger Temperatur.

Von

Dr. Joseph Anton Dzierzbicki.

Über die Phosphorescenzspektren einiger aromatischer Verbindungen bei niedriger Temperatur.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Joseph Anton Dzierzbicki,
dipl. Ing.
aus Święciny (Russ.-Polen).

ACAD. LITTERAT. BIBL.

FREIBURG (Schweiz)
St.-Paulus-Druckerei.
1910

Koledze
Leonowi Ciechomskiemu
Autor

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. J. von Kowalski im physikalischen Institut der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen tiefstgefühlten Dank auszusprechen für das mir bewiesene Wohlwollen und für das stete Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Ebenso bin ich zu Dank verpflichtet Herrn Dr. P. Joye für die mir gütigst erteilten Ratschläge bei der Ausmessung der Spektren.

I. Einleitung.

Von den Luminescenzerscheinungen der organischen Verbindungen werden vorzugsweise die Fluorescenz, die Phosphorescenz und seit kurzem auch die Kathodolumineszenz untersucht. Diese Erscheinungen, besonders die *Fluorescenz* haben in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit nicht allein der Physiker, sondern auch der Chemiker auf sich gezogen. Man konnte feststellen, daß Fluorescenz ohne Zweifel bestimmten Körperklassen zukommt, und daß gewisse Beziehungen zwischen der Fluorescenz und dem Bau des Moleküls existieren. In kurzer Zeit ist eine ganze Literatur über diese interessante Frage entstanden.

Es wurde auch erwiesen, daß die organischen Substanzen, besonders ihre Lösungen, bei der Abkühlung mit flüssiger Luft lebhafte *Phosphorescenz* zeigen. Dieselbe ist so stark, daß, wie ich gefunden habe, zu ihrer Untersuchung spektralanalytische Methoden anwendbar sind.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Spektren des Phosphorescenzlichtes organischer Verbindungen zu untersuchen und zu prüfen, ob Beziehungen zwischen den Phosphorescenzspektren und der chemischen Konstitution dieser Körper bestehen.

Zuerst aber wollen wir in Kürze die Phosphorescenz organischer Körper historisch verfolgen.

II. Historischer Teil.

Es ist schon längst beobachtet worden, daß die von einem phosphorescierenden Körper ausgesandten Strahlen den einfallenden nicht gleichen. Der phosphorescierende Körper wandelt letztere um. Das Ergebnis der ersten Untersuchung schien zu sein, daß die von einer phosphorescierenden Substanz ausgesandten Strahlen größere Wellenlängen besitzen als die erregenden Strahlen. Diese Tatsache wurde von Stokes[1] für fluorescierende Körper aufgefunden und nach ihm Stokes'sche Regel genannt. Wie spätere Untersuchungen erwiesen, ist dieselbe für die Fluorescenz nicht ausnahmslos giltig. Für die Phosphorescenz gilt sie fast überall, was E. Becquerel[2] zuerst ausgesprochen hat. Er ist auch der erste, der in neuerer Zeit[3] die Phosphorescenzerscheinungen eingehend behandelt hat.

Die sehr zahlreichen Untersuchungen seiner Vorgänger haben im wesentlichen zwei Ziele im Auge: Möglichst viele phosphorescierende Körper aufzufinden und eine Erklärung der Phosphorescenz zu geben. Das erste Ziel wurde erreicht das zweite nicht. Becquerel schlägt eine neue Bahn ein, indem er sich bemüht, die

[1] Stokes, Phil. Trans. II, 403 (1852).

[2] E. Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets. Paris (1867).

[3] Über ältere Arbeiten siehe H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, IV. Band, 603 (1908).

Gesetze der Lichtaussendung zu ermitteln, wozu wesentlich das von ihm konstruierte Phosphoroskop dient. Damit eine sehr kurz dauernde Phosphorescenz beobachtet werden kann, muß der Körper möglichst schnell nach der Belichtung vor das Auge des im Dunkeln befindlichen Beobachters gelangen. Durch das Phosphoroskop, mit dessen Hilfe sich schon $\frac{1}{5000}$ Sekunde nach der Belichtung beobachten läßt, ist die Zahl der bekannt gewordenen Phosphore abermals sehr gewachsen. Becquerel untersuchte außer vielen unorganischen Präparaten auch feste organische Substanzen, wie Bernsteinsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Benzoesäure, Asparagin und viele andere. Er war der erste, der sich mit der Beobachtung mit dem bloßen Auge nicht zufrieden gab, sondern versuchte, das erregte Licht spektroskopisch zu zerlegen. Da die organischen Körper im allgemeinen sehr schwach leuchten, konnte er meist kein Spektrum beobachten. Es gelang ihm jedoch, einen von Fritzsche[1] hergestellten Kohlenwasserstoff, das Chrysogen (unreines Anthracen ?) spektroskopisch zu untersuchen. Diese Substanz ergab ein sehr charakteristisches Spektrum, welches aus vier breiten, hellen Bändern zwischen C und F (orange-grün) bestand.

Die Fähigkeit der Phosphorescenz ist an den Aggregatzustand gebunden. Nur feste Körper phosphorescieren, bei Flüssigkeiten ist bisher nur Fluorescenz und keine Phosphorescenz beobachtet worden. E. Wiedemann[2] versuchte, von dem Gedanken ausgehend, daß das schnelle Abklingen der Fluorescenz auf den

[1] Fritzsche, C. R. **54,** 910 (1866).
[2] E. Wiedemann, Wied. Ann. **34,** 448 (1888).

Zusammenstößen und der Beeinflussung gleichartiger Moleküle beruhe, die Fluorescenz von Lösungen durch einen allmählichen Zusatz kolloider Körper in Phosphorescenz zu verwandeln. Er versetzte die wässerigen Lösungen verschiedener Substanzen — z. B. von Fluorescein, Äskulin, Eosin, Chininsulfat und anderen, welche nur fluorescieren, mit Gelatine und ließ dieselben eintrocknen; es zeigte sich, daß der Rückstand dann phosphorescierte. Es ist hierdurch bewiesen, daß man einen fluorescierenden Körper (Flüssigkeit) in einen phosphorescierenden (festen Körper) dadurch umwandeln kann, daß man die freie Beweglichkeit der Moleküle beschränkt.

E. Wiedemann und G. C. Schmidt[1] untersuchten eine Reihe organischer Substanzen im flüssigen und festen Zustande auf Kathodoluminescenz. Eine Kathodoluminescenz war zu beobachten bei Reten, Phenanthren, Anilin und Diphenylamin im flüssigen Zustande. Im festen Zustande leuchteten Salicylsäure, Benzoesäure, Diphenylamin, Hydrochinon, Anthrachinon, Chininsalze und viele andere Körper. Die Chininsalze leuchteten auch nach. Außer der Kathodoluminescenz untersuchten die genannten Autoren[2] noch die Phosphorescenz einiger organischer Substanzen. Dazu wurden von einem Heliostaten kommende Sonnenstrahlen durch eine Linse konzentriert und in das Phosphoroskop geworfen. Es zeigte sich, daß viele unter den Kathodenstrahlen intensiv luminescierende Substanzen auch unter dem Einfluß des Sonnenlichtes hell leuchten, wenn auch minder hell als im ersteren Falle.

[1] E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56,** 18 (1895).

[2] Wied. Ann. **56,** 201 (1895).

Substanzen, welche nur eine schwache oder gar keine Kathodoluminescenz besitzen, leuchten auch nach der Sonnenbestrahlung nicht. Die Phosphorescenzfarbe der Körper ist fast stets dieselbe wie die Farbe der Kathodoluminescenz.

G. C. Schmidt [1] mischte Anilinfarbstoffe mit verschiedenen festen organischen Körpern und untersuchte die Mischungen im Phosphoroskop. Ein Teil der Lösungsmittel phosphorescierte für sich, wie Hippursäure, Sulfocarbamid, Zucker, Gelatine und andere. Die benutzten Farbstoffe waren : Modebraun, Fuchsin, Naphthalinrot, Methylenblau und viele anderen. Die am hellsten leuchtenden Körper wurden in einem Spektralapparat untersucht und die Wellenlängen des Spektrums gemessen. Die Spektren bestehen allgemein aus einem Bande.

J. Dewar [2] stellte fest, daß zahlreiche organische Substanzen, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur schwach phosphorescieren, mehr oder weniger intensive Phosphorescenz zeigen, wenn sie bei Temperaturen von —180° bis —200° belichtet werden. Z. B. leuchten unter diesen Umständen Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren, Äther usw., ebenso die meisten farblosen Salze, während die gefärbten gewöhnlich inaktiv sind. Die bemerkenswerteste Phosphorescenz geben die Ketone. Die Chlor-, Brom-, Jod-, Sulfo- und Nitroverbindungen zeigen meist gar keine oder nur schwache Phosphorescenz. Die isomeren Substanzen leuchten verschieden stark : Hydrochinon leuchtet stärker als das isomere Resorcin und Brenzcatechin, Phloroglucin mehr

[1] G. C. Schmidt, Wied. Ann. **58,** 103 (1896).

[2] J. Dewar, Proc. Chem. Soc. **10,** 171. Chem. News **70,** 252 (1894).

als Pyrogallol. Die Alkaloide, welche fluorescierende Lösungen bilden, werden bei niederen Temperaturen phosphorescierend. Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs[1] (—252°) tritt die Phosphorescenz weit lebhafter auf als bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft.

C. C. Trowbridge[2], A. und L. Lumière[3] und F. J. Micheli[4] beobachteten bei niedrigen Temperaturen die Phosphorescenz einiger organischer Stoffe, wie Stärke, Zucker. Papier, Gummi arabicum und anderer.

Eine ausführliche Arbeit über die Phosphorescenz und Fluorescenz organischer Substanzen bei niedrigen Temperaturen ist die von Nichols und Merritt[5]. Ihre Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen : Die zu untersuchenden Substanzen wurden mit flüssiger Luft abgekühlt und belichtet. Während der Beleuchtung beobachtete man die Fluorescenz und unmittelbar nach Unterbrechung der Beleuchtung die Phosphorescenz. Hinsichtlich letzterer lassen sich drei Gruppen von Stoffen unterscheiden : 1. solche, deren Phosphorescenz beim Abkühlen gesteigert wird, 2. solche, deren Phosphorescenz bei niederen Temperaturen abnimmt oder ganz verschwindet, 3. solche, deren Phosphorescenz durch Temperaturänderung nicht beeinflußt wird. Die meisten der untersuchten organischen Verbindungen gehören zur ersten, einige zur dritten, aber keine zur

[1] J. Dewar, Proc. of the Royal Soc. of London, **68,** 365 (1901).

[2] C. C. Trowbridge, Science, **10,** 245 (1899).

[3] A. et L. Lumière, C. R. **128,** 549 (1899).

[4] F. J. Micheli, Arch. de Genève, II, **12,** 3 (1901).

[5] Nichols and Merritt, Phys. Rew. **18,** 355 (1904).

zweiten Gruppe. Unter den bei niederen Temperaturen phosphorescierenden Stoffen, von denen nur wenige auch bei gewöhnlicher Temperatur Luminescenz zeigen, sind dann wieder solche unterschieden. die bei niederen Temperaturen fluorescieren, und solche, die dies nicht tun. Die letzteren sind bei weitem die zahlreichsten. Sehr selten tritt der umgekehrte Fall ein, daß nämlich ein Stoff bei niedriger Temperatur fluoresciert, ohne merklich zu phosphorescieren. In vielen Fällen veränderte sich die Farbe des Phosphorescenzlichtes beim Abklingen des Effektes. In anderen Fällen wurde die Farbe durch die Temperatur modifiziert und in wieder anderen durch die Natur der erregenden Strahlen. Auch das Lösungsmittel ist von Einfluß : festes Fluorescein leuchtet nicht bei niedriger Temperatur ; eine alkalisch-wässerige Lösung desselben leuchtet, solange sie flüssig ist, eine alkalisch-alkoholische dagegen auch in gefrorenem Zustande. Die Intensität der Phosphorescenz der untersuchten Substanzen wurde mit bloßem Auge geschätzt und in den Tabellen nach einer willkürlichen Skala angegeben.

Kurz nach den Untersuchungen von Nichols und Merritt erschien die umfangreiche Arbeit von P. Borissow[1]. Die Resultate hierüber stellt der Verfasser selbst in folgenden Sätzen zusammen : 1. Das Leuchten von organischen Substanzen bei niedrigen Temperaturen ist eine außerordentlich verbreitete Erscheinung ; bei der Temperatur der flüssigen Luft (Siedetemperatur) zeigen nur wenige organische Verbindungen kein Leuchten. 2. Die gefärbten organischen Verbindungen luminescieren entweder gar nicht oder nur sehr schwach.

[1] P. Borissow, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **37**, phys. Teil, 249 (1905).

Es gehören hierher alle Nitroverbindungen, Anilin- und andere Farben ; die Lösungen einiger gefärbter Körper aber (Fluoresceine, Rosaniline) luminescieren, bisweilen sogar intensiv, während diese Körper selbst nicht oder nur sehr schwach leuchten. 3. Das Leuchten ist noch bei viel höheren Temperaturen bemerkbar, als man gewöhnlich glaubt. An vielen Körpern nimmt man es bereits bei —20°, bei einigen sogar bei +100° wahr. Bei den meisten Körpern beginnt das Leuchten 50° bis 150° unterhalb ihres Schmelzpunktes. 4. Von allen untersuchten festen Körpern zeigten die organischen Säuren, das Albumin und einige Alkaloide das stärkste Leuchten. 5. Die am häufigsten auftretende Farbe der Phosphorescenz ist grün. 6. Die Phosphorescenzdauer ist bei der Temperatur der flüssigen Luft (Siedetemperatur) von der Dauer der vorangegangenen Belichtung unabhängig, falls sie mehr als eine Sekunde betragen hatte. 7. Die Unabhängigkeit der Leuchtdauer von der Temperatur war in 15 Fällen (von 26) bei bedeutenden Temperaturänderungen durch eine lineare Funktion der Temperatur darstellbar. 8. Bei Erhöhung der Temperatur nähert sich die Phosphorescenzfarbe dem Weiß und nimmt einen bläulichen Ton an. 9. Die Intensität und Dauer der Phosphorescenz nehmen bei Zunahme der Temperatur ab. 10. Alkoholische und wässerige Lösungen phosphorescieren bei der Temperatur der flüssigen Luft (Siedetemperatur) intensiver (bisweilen bei weitem intensiver) als die gelösten Substanzen. 11. Bei Änderung der Konzentration der Lösung ändert sich die Helligkeit der Phosphorescenz nur wenig. Die Leuchtdauer und Farbe ändern sich nicht merklich. 12. Die Leuchtdauer der Chloroform- und Benzollösungen ist entsprechend gleich der Leuchtdauer des Chloroforms und Benzols ; bei alkoholischen,

wässerigen und Ätherlösungen ändert sich die Leuchtdauer in weiten Grenzen.

J. v. Kowalski[1] untersuchte die Phosphorescenz erstarrter alkoholischer Lösungen von Phenanthren, Anthracen und Anthrachinon bei der Temperatur der flüssigen Luft. Diese Substanzlösungen zeigen nach der Bestrahlung lebhafte Phosphorescenz, deren Spektrum aus schmalen Banden besteht. Die Intensität dieser Phosphorescenz ist von der Konzentration abhängig, und zwar nimmt sie beim Anthracen und Anthrachinon mit zunehmender Verdünnung ab, während beim Phenanthren in einer 0,2 prozentigen Lösung ein Optimum beobachtet wurde.

In einer anderen Arbeit hat J. v. Kowalski[2] das Abklingen der Phosphorescenz von alkoholischen Lösungen organischer Verbindungen (besonders Benzolderivaten) bei niedriger Temperatur verfolgt. Es wurde festgestellt, daß die Emission langwelliger Strahlen sich schneller vermindert als die von kurzwelligen.

Von J. v. Kowalski und J. Dzierzbicki[3] wurden Versuche angestellt, um einen Zusammenhang zwischen Phosphorescenz und Konstitution organischer Verbindungen zu finden. Es wurden 0,1-normale alkoholische Lösungen von einfacheren Benzolderivaten bei der Temperatur der flüssigen Luft[4] untersucht und zwar fünf bis sechs gleichzeitig. Die Beobachtung der Farbe

[1] J. v. Kowalski, C. R. **145,** 1270 (1907).

[2] J. v. Kowalski, C. R. **148,** 280 (1909).

[3] J. v. Kowalski und J. Dzierzbicki, Anz. der Akad. der Wiss. in Krakau (1909) 725. Arch. de Genève, **27,** 227 (1909).

[4] Unter dem Ausdruck « Temperatur der flüssigen Luft » verstehe ich in der Folge die Temperatur der unter gewöhnlichem atmosphärischem Drucke, welcher in Freiburg im Mittel 708 mm beträgt, siedenden Luft.

und Dauer des Leuchtens geschah mit dem bloßen Auge. Bei den untersuchten isomeren Substanzen sind es die para-Verbindungen, welche die intensivste Phosphorescenz geben, auch die Zeitdauer der Lichterscheinung ist bei ihnen am längsten. Es ist bemerkenswert, daß Hartley[1] ein ähnliches Verhalten bezüglich der Absorptionsspektren der Benzolderivate konstatiert hat. Er findet nämlich, daß die Kurven der Absorptionsspektren der Benzolderivate bei den para-Verbindungen stets größere Flächen abgrenzen als bei den ortho- und meta-Verbindungen. Es wurde von Kowalski und Dzierzbicki ferner beobachtet, daß die Einführung einer Methylgruppe in den Benzolkern die Phosphorescenz verstärkt, was für zwei Methylgruppen nur bei p-Stellung derselben zutrifft; bei der Einführung von drei Methylgruppen ist die Phosphorescenz am größten. Die Einführung der Aminogruppe steigert die Phosphorescenz, das Hinzutreten einer Methylgruppe nur, wenn sie zur Aminogruppe in die p-Stellung tritt. Die Anfangsintensität wird am meisten durch die Aminogruppe gesteigert, weniger durch Hydroxylgruppe, noch weniger durch Methylgruppe. Die Dauer wird am meisten durch die Methylgruppe, weniger durch Aminogruppe, am wenigsten durch die Hydroxylgruppe verlängert.

Es seien noch die Untersuchungen über die *Kathodoluminescenz* der aromatischen Verbindungen erwähnt, denn die Spektren der Kathodoluminescenz dieser Verbindungen stehen mit den Phosphorescenzspektren in naher Beziehung.

[1] W. N. Hartley. Kayser, Handbuch der Spektroscopie, III, 194 (1905).

E. Goldstein [1] hat gefunden, daß feste aromatische Stoffe unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen bei der Temperatur der flüssigen Luft (Siedetemperatur) häufig ein diskontinuierliches Spektrum zeigen, auch wenn sie nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Nach Unterbrechung der Bestrahlung ist auch das Spektrum des Nachleuchtens der Substanz diskontinuierlich; besonders hell ist das Licht nach Entfernung der flüssigen Luft, klingt aber schnell ab. Substanzen mit zwei oder mehr Atomringen liefern beim Bestrahlen häufiger diskontinuierliche Spektren als Substanzen mit nur einem Ring. Dies gilt auch für heterocyklische Verbindungen. Das Spektrum ändert sich nach jeder chemischen Umwandlung eines Körpers. Bei Stellungsisomeren bestehen Spektren von demselben Typus. Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Gruppe ändert den Typus des Spektrums wenig, Substitution durch andere Elemente dagegen stark. Nur wenige Substanzen mit zwei oder drei Ringen weisen kein diskontinuierliches Spektrum auf, z. B. manche Nitrokörper. Es zeigt sich kein wesentlicher Unterschied in den Spektralerscheinungen bei gewöhnlicher und bei sehr niedriger Temperatur. Den Emissionsspektren entsprechen nicht gleiche Absorptionsspektren, denn die Phosphorescenz der Körper ist durch eine vorherige Veränderung durch die Bestrahlung bedingt.

In einer zweiten Abhandlung zeigt Goldstein [2], daß, wenn auch das Vorhandensein von zwei Ringen im Molekül die Dispositon zum Auftreten eines diskontinuierlichen Spektrums erhöht, auch Substanzen mit

[1] E. Goldstein, Ber. phys. Ges. **6**, 156 (1904).
[2] E. Goldstein, Ber. phys. Ges. **6**, 185 (1904).

einem Ring existieren, die den Kathodenstrahlen ausgesetzt oder beim Nachleuchten ein diskontinuierliches Spektrum geben. Phenol-, Benzol-, Paraoxybenzoe-, Anis-, Terephthal-Säuren geben primär ein kontinuierliches, beim Nachleuchten ein diskontinuierliches Spektrum. Die Farbe des Nachleuchtens ist von der des primären Leuchtens verschieden. Beide Farben können auch zugleich auftreten und mit verschiedener Geschwindigkeit abklingen. Aromatische Kohlenwasserstoffe und manche Phenole geben sofort ein diskontinuierliches Spektrum. Für stellungsisomere Verbindungen (z. B. o-, m- und p-Verbindungen) ist der Spektraltypus identisch.

In einer anderen Abhandlung teilte Goldstein[1] mit, daß feste oder mit flüssiger Luft zum Erstarren gebrachte und mit Kathodenstrahlen bestrahlte aromatische Verbindungen drei ganz verschiedene Spektren zeigen können, die kein einziges Maximum gemeinsam haben. Sie werden als Vorspektrum, Hauptspektrum und Lösungsspektrum bezeichnet. Das Vorspektrum tritt in den ersten Momenten der Bestrahlung auf. Alle drei Spektren beginnen im Rot oder Ultrarot. Die Vorspektren erstrecken sich bis ins Ultraviolett, die Hauptspektren reichen niemals über $\lambda = 460\ \mu\mu$ hinaus. Die Lösungsspektren variieren stark mit dem Lösungsmittel. Selbst für isomere Substanzen können die Lösungsspektren im gleichen Medium ganz verschiedenen Habitus zeigen.

O. Fischer[2] hat die Kathodolumineszenzspektren aromatischer Verbindungen mit einem lichtstarken

[1] E. Goldstein, Phys. Zeitschr. **10**, 773 (1909). Ber. phys. Ges. **12**, 376 (1910).

[2] O. Fischer, Zeitschr. für wiss. Phot. **6**, 305 (1908).

Glasspektrographen photographiert. Seine Ergebnisse stimmten im allgemeinen mit denjenigen Goldsteins überein. Bei einigen Verbindungen wurden Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Anordnung der Banden in Serien festgestellt. Eine Anzahl Stoffe sendet drei gleich gelegene kurzwellige Banden aus, aus deren Auftreten man auf das Vorhandensein eines diesen Verbindungen gemeinsamen molekularen Bestandteiles schließen kann.

III. Versuchsanordnung.

1. Beschreibung der Methode. Spektrograph.

Die Phosphorescenzspektren von Lösungen organischer Verbindungen bei der Temperatur der flüssigen Luft sind bis jetzt noch nicht untersucht worden. Die Untersuchung ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft.

Wie bereits erwähnt, ist das Phosphorescenzlicht in den studierten Fällen relativ schwach und von kurzer Dauer. Seine direkte spektroskopische Beobachtung — soweit sie überhaupt möglich wäre — hätte sich nur auf den sichtbaren Teil erstrecken können, während auch das Studium des im Ultraviolett liegenden Anteils sehr erwünscht war. Daher wurde die photographische Aufnahme des Spektrums angestrebt. Seine Fixierung auf der Platte wäre bei nur einmaliger Exposition derselben nicht hinreichend gewesen; sie ließ sich jedoch dadurch ermöglichen, daß die Phosphorescenz oftmals aufs neue erregt und ihr Spektrum unter stets gleichen Bedingungen immer wieder auf derselben Platte fixiert wurde. Wenn z. B. die einmalige Exposition der Platte 3 Sek. lang dauerte, so konnte durch vierzigmalige Wiederholung des Versuches die Gesamtdauer der Exposition auf 2 Min. gesteigert und damit eine genügende Einwirkung erreicht werden. (Vgl. unten S. 22.) Ich habe mehrere Arbeitsweisen geprüft; die bequemste scheint mir die folgende zu sein.

Die zur Abkühlung der Lösungen benutzte flüssige

Luft befand sich in einem kelchförmigen Dewar'schen Gefäße, das in eine hölzerne, mit Watte gefüllte Schachtel gestellt und so thermisch isoliert wurde. Auf dieses Gefäß wurde ein Deckel aus Pappe mit elner Öffnung von ungefähr 7 cm Durchmesser gelegt, in welche eine Porzellanschale von ungefähr demselben Durchmesser mit der zu untersuchenden Lösung gebracht wurde. Bei solcher Anordnung war die Porzellanschale ganz von flüssiger Luft umgeben. Nach einiger Zeit, nachdem die Temperatur der Lösung konstant geworden ist und ihr Minimum erreicht hatte, wurde das Gefäß unter die Quecksilberquarzbogenlampe von Heraeus (Gleichstrom von 100 V. 6 Amp.) gestellt. Die Lampe selbst befand sich in einer großen Schachtel, deren Boden mit einer Öffnung versehen war ; in diese Öffnung wurde ein photographischer Momentverschluß angebracht. Dies erlaubte die Zeit der Belichtung der Substanz in weiten Grenzen zu ändern, ohne die Lampe zu löschen.

Für die Aufnahmen wurde ein nach O. Reichenheim[1] von der Firma R. Fuess in Steglitz konstruierter Quarzspektrograph verwendet. Dieser Apparat ist bestimmt, die Spektra schwacher Lichtquellen von kurzer Dauer möglichst vollständig und mit einem Male aufzunehmen. Der Apparat hatte für meinen Zweck den Übelstand einer geringen Dispersion. Sie war derart, daß im Anfange des untersuchten Bezirkes etwa 18 μμ auf einen mm kamen, gegen Ende etwa 10 μμ. Auf einer Platte konnten mehrere Aufnahmen gemacht werden.

Der Apparat wurde schräg gestellt, ungefähr unter einem Winkel von 60°–70°, um die Aufnahmen der

[1] O. Reichenheim, Zeitschr. für Instr. **28,** 340 (1908).

leuchtenden Substanz in der horizontal gestellten Schale zu ermöglichen. Vor den Spalt des Spektrographen wurde ebenfalls ein photographischer Momentverschluß angebracht.

Die Aufnahme von Spektren geschah in folgender Weise: Das oben genannte Dewar'sche Gefäß mit der in flüssige Luft tauchenden Schale wurde immer auf einen markierten Platz unter die Lampe gestellt, die Lampe entzündet und der Verschluß durch Andrücken des Gummiballons geöffnet. Nach 2–3 Sekunden wurde der Verschluß der Lampe geschlossen und der des Spektrographen geöffnet. Die Exposition dauerte 3 bis 10 Sekunden, je nach der Intensität der Phosphorescenz. Die Experimente wurden in einem dunklen Zimmer ausgeführt und die Zeit mittels eines durch rotes Licht beleuchteten Chronometers gemessen.

Photographiert wurde auf «allochromen» Platten von der Firma Wratten und Wainright in Croydon. Als Entwickler wurde Rodinal der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation benutzt.

2. Die Ausmessung der Spektren.

Zur Berechnung der Wellenlängen im prismatischen Spektrum wurde die Hartmann'sche [1] einfache Interpretationsformel

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{S - S_0}$$

benutzt. Darin bedeutet S das direkte Messungsergebnis, also eine lineare, auf der photographischen Platte gemessene Größe, λ_0 ist die eine Konstante des Spektrographen, S_0 ist durch die Art der Einlagerung der Platte

[1] J. Hartmann, Publ. des Astrophys. Observ. zu Potsdam, **Nr. 42**, Anhang zum XII. Band, 1–26 (1898).

in den Meßapparat bestimmt, ist also der Nullpunkt der Zählung; c ist der Schraubenwert des Maßstabes des Meßapparates, welcher also, solange man denselben Spektrographen und denselben Meßapparat benützt, konstant ist.

Hat man mit einem Spektrographen das erste Spektrum aufgenommen und ausgemessen. so genügt es, die Wellenlängen von drei der gemessenen Linien (Standards) zu kennen, um sofort die Wellenlänge aller anderen Linien berechnen zu können. Sind λ_1, λ_2, λ_3 die Wellenlängen der drei Standards, zu welchen die Skalenteile S_1, S_2 und S_3 gehören, und bildet man mit diesen Werten die drei Gleichungen entsprechend der Hartmann'schen Interpolationsformel, so ergibt sich folgende Auflösung für S_0, c und λ_0

$$S_0 = \frac{S_1(\lambda_1 - \lambda_2)(S_3 - S_2) - S_3(\lambda_2 - \lambda_3)(S_2 - S_1)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(S_3 - S_2) - (\lambda_2 - \lambda_3)(S_2 - S_1)}$$

$$c = \frac{(\lambda_1 - \lambda_3)(S_1 - S_0)(S_3 - S_0)}{S_3 - S_1}$$

$$\lambda_0 = \lambda_1 - \frac{c}{S_1 - S_0} = \lambda_2 - \frac{c}{S_2 - S_0} = \lambda_3 - \frac{c}{S_3 - S_0}$$

Für kleine Spektralbezirke von beiläufig 130 Angström'schen Einheiten gibt diese Formel sehr gute Resultate.

Um den Abstand aller auf einer Platte erschienenen Linien in Millimetern oder in einem beliebigen Maßstabe zu ermitteln, wird gewöhnlich eine Teilmaschine, deren Mikroskop mit einem Okularmikrometer versehen ist, benutzt. Da aber die zu messenden Phosphorescenzspektren aus unscharf begrenzten Banden auf kontinuierlichem Grunde bestanden und die Dispersion

sehr klein war, wurde das Messen der Banden auf diese Art ganz unmöglich. Daher mußte ich nach einer anderen Methode suchen und wählte die von Exner und Haschek[1] angegebene. Nach diesen Verfahren werden die Platten auf einen geteilten Schirm projeciert. wobei man noch den Vorteil hat, daß man alle auf der Platte befindlichen Spektra mit einem Blick übersehen kann.

Als Projektionsvorrichtung diente ein Apparat von der Firma Schmidt und Haensch in Berlin, als Lichtquelle die Hefner-Alteneck'sche automatisch wirkende Bogenlampe (Gleichstrom 110 V. 20 Amp.) ; die Projektion geschah mit einem Steinheil'schen Objektiv f. 6 von 23 cm Brennweite, das auf einem beweglichen Stativ in der Richtung der optischen Achse auf der Schlittenführung verschiebbar war.

Die Platte wurde auf einer Teilmaschine, die sich zwischen dem Projektionsapparat und dem Objektiv befand, in einem Halter befestigt. Dieser Plattenträger war durch Zahn und Trieb vertikal beweglich, die Teilmaschine selbst konnte in horizontaler Richtung durch die Schraube mittels einer Kurbel in Bewegung gesetzt werden. Diese beiden Bewegungen gestatten die Verschiebung der Platte in zwei aufeinander senkrechten Richtungen, und zwar parallel der Ausdehnung des Spektrums und senkrecht dazu. Es ist dies nötig, um jedes Spektrum in bestimmter Lage am Schirm einstellen zu können.

Ungefähr 5 Meter von der Platte entfernt, befand sich ein Projektionsschirm, der aus Millimeterpapier bestand, das auf einem Brette befestigt war. In der

[1] F. Exner und E. Haschek, Wellenlängen-Tabellen für spektralanalytische Untersuchungen. Leipzig und Wien, 1902.

Mitte des Schirmes wurden die Wellenlängen in einem Abstande von je 10 mm eingezeichnet. Oben und unten auf dem Schirme wurden die Linien des Heliumspektrums (als Standardslinien) angebracht, die zur Einstellung der Platte dienten.

Der Gang der Messung war folgender: Die Platte wurde in dem Plattenhalter, mit der Gelatineseite nach dem Objektiv gerichtet, eingestellt und durch die Bewegungen in horizontaler und vertikaler Ebene in eine solche Lage gebracht, daß die Linien der zwei Heliumspektren, die oben und unten auf jeder Platte aufgenommen waren, mit denjenigen auf dem Schirme zusammenfielen. Sodann folgte die Ablesung der Wellenlängen der Phosphorescenzspektren auf die Weise, daß jedes Spektrum in der Mitte des Schirmes, wo die Wellenlängen eingezeichnet waren, eingestellt wurde. Die Zahlen entsprechen den Mitten der Banden mit Rücksicht dàrauf, daß die Mitte besser gemessen werden kann als der Rand.

Die mittlere Genauigkeit betrug für den ultravioletten Teil der Spektren $\pm$ 2 $\mu\mu$, für den weniger brechbaren, wo die Dispersion sehr klein war, ist sie $\pm$ 3 $\mu\mu$.

IV. Resultate der Untersuchung.

1. Einfluß der Konzentration und eventueller Verunreinigungen.

Alle zur Untersuchung gelangten organischen Verbindungen stammten von der Firma Kahlbaum in Berlin; einige von ihnen wurden mir gütigst von dem Vorsteher des I. Chemischen Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, zur Verfügung gestellt. Hierfür erlaube ich mir, ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Ihre Reinheit wurde durch Bestimmung des Siedepunktes bezw. Schmelzpunktes kontrolliert.

Fast sämtliche Substanzen wurden in 0,05 normalen Lösungen untersucht, die mit Hilfe von 99,8-grädigem Äthylalkohol (Kahlbaum) hergestellt worden waren. Für die schwer löslichen Verbindungen wurden die Konzentrationen 0,025 n oder 0,01 n gewählt. Durch Vorversuche konnte ich zunächst feststellen, daß die Konzentration keinen Einfluß auf den Charakter des Phosphorescenzspektrums ausübte, es änderte sich mit der Konzentration nur die Intensität der Phosphorescenz, welche bei vielen von mir untersuchten Substanzen bei der Konzentration 0,05 n am größten zu sein schien. Wie die Versuche von J. v. Kowalski[1] und P. Borissow[2] bereits gezeigt haben, ändert sich

[1] J. v. Kowalski, C. R. **145,** 1270 (1907).
[2] P. Borissow, l. c.

mit der Konzentration die Intensität der Phosphorescenz für verschiedene Substanzen sehr stark. Bei einigen Substanzen nimmt zuerst die Intensität mit der Verdünnung zu, dann ab; sie hat also ein Optimum; — bei anderen nimmt sie mit der Verdünnung allmählich ab, bei noch anderen ist die Veränderung der Konzentration ohne wesentlichen Einfluß auf die Intensität.

Wie erwähnt, wurden die zur Untersuchung gelangenden Substanzen auf ihre Reinheit geprüft. Es ist aber sehr wahrscheinlich[1], daß die meisten organischen Substanzen, obwohl sie einen richtigen Siedepunkt bzw. Schmelzpunkt aufweisen, nicht absolut rein sind. Sie enthalten fast immer Spuren von anderen Substanzen, die mit Hilfe gewöhnlicher physikalischer Methoden nicht entdeckt werden können. Es ist anzunehmen[2], daß absolut reine Körper nicht phosphorescenzfähig sind, und daß es sich bei jeder Phosphorescenz fester Körper um feste Lösungen handelt. Diese Meinung ist von verschiedenen Forschern wiederholt ausgesprochen worden und darf namentlich nach Untersuchungen von Lenard und Klatt[3] über die chemische Zusammensetzung der künstlichen Phosphore als gesichert gelten.

In dieser Richtung habe ich folgendes beobachtet. Während der Kahlbaum'sche Methylalkohol bei meinen Experimenten phosphorescierte, ergab der von J. Gyr[4] ganz speziell gereinigte absolute Methylalkohol,

[1] E. Goldstein, Phys. Zeitschr. **10**, 773 (1909).

[2] H. Kayser, Handbuch der Spektroscopie, IV. Band, 752 (1908).

[3] Ph. Lenard und V. Klatt, Drud. Ann. **15**, 225, 425, 633 (1904). Vgl. auch H. Kayser, IV. Band, 744 ff.

[4] J. Gyr, Über Veresterung, Esterverseifung und Salzbil-

welcher mir von Herrn Prof. Dr. Gyr bereitwilligst zur Verfügung gestellt wurde, zunächst *kein* Leuchten. Nach einigen Minuten dagegen, als er Wasser aus der Luft aufgenommen hatte, phosphorescierte er ebenfalls.

2. Einfluß des Lichtes.

Bekanntlich kann das Licht zahlreiche und mannigfaltige chemische Wirkungen auf organische Substanzen ausüben, wie Polymerisation, intramolekulare Umlagerungen, Zersetzungen usw. Unter anderen Forschern beschäftigen sich mit dieser Frage G. Ciamician und P. Silber[1], die systematische und ausgedehnte Untersuchungen unternommen haben, besonders über die Wirkung des ultravioletten Lichtes.

Da ich bei meinen Untersuchungen mit kräftigem ultravioletten Lichte zu tun hatte, zog ich die Wirkung desselben auf die phosphorescierenden Substanzen in Betracht. Bei einigen Substanzen wurde eine Veränderung infolge der Belichtung direkt beobachtet, nämlich bei Oxyphenolen, Amidophenolen, Diphenylamin und anderen, deren farblose alkoholische Lösungen sich nach längerer Bestrahlung färbten. Man kann vermuten, daß auch bei anderen Verbindungen Veränderungen eintraten, obgleich sie sich durch keine Farbenänderung der Lösungen zu erkennen gaben.

Da die durch etwaige Wirkungen des ultravioletten

dung bei arylierten Essigsäuren. Habilitationsschrift, Freiburg (Schweiz), 1908.

Ich erlaube mir an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. J. Gyr meinen besten Dank zum Ausdruck zu bringen.

[1] G. Ciamician und P. Silber, Chemische Lichtwirkungen, **16,** Mitteilungen. Zum Beispiel, Ber. der D. chem. Ges. **33,** 2911 (1900) und **43,** 945 (1910).

Lichtes eintretenden chemischen Reaktionen und die geringsten Verunreinigungen die chemische Definition der untersuchten Substanzen in Frage stellen, so müssen die für eine Substanz gewonnenen Resultate mit größter Vorsicht verwertet werden.

Um mich vor Trugschlüssen möglichst zu bewahren, habe ich alle Substanzen, welche ihre Farbe unter Einwirkung des Lichtes merklich verändern, von der Untersuchung ausgeschlossen. Außerdem habe ich besehr großen Verdünnungen gearbeitet und da bei kleineren Konzentrationen die Intensität der Phosphorescenz schnell abnimmt, so dürften die Emissionen der Verunreinigungen soweit herabgedrückt worden sein, daß eine Einwirkung auf die photographische Platte kaum zu erwarten ist.

3. Einfluß des Lösungsmittels.

Bei der Untersuchung der Absorptionsspektren wurde schon längst bemerkt, daß sie von der Natur der Lösungsmittel mehr oder weniger abhängig sind. Kundt[1] fand eine Erklärung dieser Erscheinung, nachdem er durch die Entdeckung der anormalen Dispersion den nahen Zusammenhang zwischen Dispersion und Absorption kennen gelernt hatte. Er sagt, der Absorptionsstreifen müsse um so mehr nach Rot rücken, je größer die Dispersion des Lösungsmittels an der betreffenden Stelle des Spektrums sei. Wie Versuche ergaben, hat diese Kundt'sche Regel durchaus keine allgemeine Gültigkeit. Die Ausnahmen wurden zum Teil dadurch bedingt, daß Lösungsmittel und gelöster Stoff chemisch aufeinander wirken, indem etwa Verbindungen zwischen

[1] A. Kundt, Pogg. Ann. Jubelband, 615 (1874).

beiden entstehen oder das Lösungsmittel umlagernd wirkt.

Da die Phosphorescenz im Zusammenhange mit der Absorption steht. wollte ich den Einfluß der Lösungsmittel auf die Phosphorescenzspektren bestimmen. Es wurden einige aromatische Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln: Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton und Äther auf Phosphorescenz untersucht, wobei sich zeigte, daß sie dieselben Spektren ergaben wie in Äthylalkohol. Es ist aber möglich, daß mit Hilfe eines Spektrographen mit größerer Dispersion doch Unterschiede in der spektralen Lage der Banden erscheinen können.

Dieses Resultat beweist, daß die Lage der Banden im Spektrum charakteristisch für die gelöste Substanz und nicht für das Lösungsmittel ist.

4. Beschreibung der Phosphorescenzspektren.

Die Phosphorescenzspektren der untersuchten Verbindungen bestehen in den meisten Fällen aus einem Bandenspektrum auf fast kontinuierlichem Grunde. Dieses kontinuierliche Spektrum ist im ersten Augenblicke nach der Unterbrechung der Bestrahlung gewöhnlich sehr intensiv, so daß es das Bandenspektrum ganz verdeckt. Das Vorkommen des kontinuierlichen Spektrums hat zur Folge, daß die Banden unscharf und verschwommen sind, so daß man den Anfang und das Ende einer Bande nicht wahrnehmen kann. Oft hat man den Eindruck, als ob das ganze Spektrum kontinuierlich wäre [1]. Das kontinuierliche Spektrum klingt

[1] Das Nähere über das Verhältnis des beinahe kontinuierlichen Grundes zum Bandenspektrum ist in der Arbeit des Herrn Prof. Dr. J. v. Kowalski [C. R. **151**, 810 (1910)] enthalten.

aber im allgemeinen verhältnismäßig schneller ab als das Bandenspektrum. Um ein deutliches Bandenspektrum zu bekommen, verfuhr ich folgendermaßen. Ich öffnete den Verschluß des Spektrographen nicht unmittelbar nach der Unterbrechung der Bestrahlung, sondern erst nach einigen Sekunden, also dann. wenn die Intensität des kontinuierlichen Spektrums etwas abgenommen hatte. Dies ist jedoch nur dann ausführbar, wenn das Bandenspektrum selbst nach dieser Zeit noch genug intensiv ist und langsam abklingt, und dadurch die Aufnahme ermöglicht. Trotzdem konnte ich bei einigen Substanzen auf keinerlei Weise genügend deutliche Banden auf der Platte erhalten, um die Wellenlängen der Banden zu bestimmen, und manche im folgenden angegebene Spektren sind unvollständig. Einige der Spektren bestanden zum Teil aus feinen, scharfen. zum Teil aus breiten. verschwommenen Banden ; man kann vermuten, daß die letzteren sich aus zwei oder drei Banden zusammensetzen. Bei der Ausmessung wurden sie als eine einzige Bande angesehen.

Da die einzelnen Banden des Spektrums verschieden stark sind und die einen schneller als die anderen abklingen, wird die Platte für die einen bereits überexponiert sein, wenn die anderen zu erscheinen beginnen. Daher mußte man eine und dieselbe Substanz einigemal mit verschiedenen Expositionszeiten photographieren, um einzelne Banden deutlich zu erhalten.

Zur Untersuchung gelangten diejenigen aromatischen Verbindungen, die mit blauem oder violettem Lichte phosphorescieren, und die eine Zersetzung unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes nicht wahrnehmen ließen, und zwar die folgenden :

1. Einkernige Kohlenwasserstoffe : Benzol, Toluol,

Äthylbenzol, Propylbenzol, o-, m- und p-Xylole, Mesitylen, Pseudocumol und Cymol.

2. Phenole: Phenol, o-, m- und p-Kresole, Xylenole.

3. Phenoläther: o- m- und p- Kresolmethyläther.

4. Alkohole: Benzylalkohol.

5. Amine: Anilin, o-, m- und p-Toluidin, Methylanilin, Äthylanilin, Dimethylanilin, Benzylamin.

6. Säuren: Benzoesäure, o-, m- und p-Aminobenzoesäure, o-, m- und p-Oxybenzoesäure, o-, m- und p-Toluylsäure, Phenylessigsäure.

7. Nitrile: Benzonitril, o-, m- und p-Tolunitril.

8. Mehrkernige Kohlenwasserstoffe: Diphenylmethan, Triphenylmethan.

9. Verbindungen mit kondensierten Atomringen: Naphthalin, Anthracen, Phenanthren [1].

Jetzt gehe ich zur Beschreibung der einzelnen Spektren über.

Einkernige Kohlenwasserstoffe.

Benzol, C_6H_6. Das Phosphorescenzspektrum dieses Körpers besteht aus seinem kontinuierlichen Grunde. auf welchem vierzehn Banden zum Vorschein kommen, Den Mitten dieser Banden entsprechen folgende Wellenlängen, gemessen in $\mu\mu$:

435, 429, 419, 413, 402, 397, 385, 380, 371, 365, 357, 352, 346, 339.

Die Banden 346 und 339 sind schwach und erscheinen nicht auf allen Photographien.

Schon ein Blick auf das Phosphorescenzspektrum läßt erkennen, daß sich diese Banden in sieben

[1] Naphthalin phosphoresziert gelb, Phenanthren grün-gelb.

Paare anordnen ; die den Wellenlängen entsprechenden Schwingungszahlen ergeben zwei Serien :

230	3	233
9		9
239	3	242
10		10
249	3	252
11		11
260	3	263
10		11
270	4	274
10		10
280	4	284
9		11
289	6	295

Die Gesetzmäßigkeit in dem Bau tritt hervor durch die Gleichheit der Differenzen nicht nur in vertikaler Reiheniolge, sondern auch in horizontaler, außer bei dem letzten Bandenpaare, wo die Differenz verhältnismäßig zu groß ist.

Die Beziehungen zwischen dem Phosphorescenz- und dem Absorptionsspektrum des Benzols hat J. v. Kowalski [1] in seiner Arbeit dargelegt, die ich hier anzuführen mir erlaube.

« Wie die Untersuchungen von Hartley [2] und anderen zeigen, hat Benzol (in äthylalkoholischer Lösung) im u'travioletten Spektrum sieben Banden. Ob diese zusammenhängenden Absorptionsgebieten entsprechen, oder ob sie bei genauer Untersuchung in

[1] J. v. Kowalski, Anz. der Akad. Wiss. Krakau, 17 (1910).
[2] Hartley und Dobbie, Trans. Chem. Soc. **73,** 695 (1898).

einzelne Banden zerfallen, kann vorderhand nicht gesagt werden; das letztere ist aber sehr wahrscheinlich; so hat in der neuesten Zeit W. Mies[1] durch Einführung einer kontinuierlichen Lichtquelle zeigen können, daß man viel mehr Banden findet, als Hartley angibt. Das Absorptionsspektrum des Dampfes ist nach den Untersuchungen von Pauer[2], Friedrichs[3] und Grebe[4] dem Absorptionsspektrum der Lösungen ähnlich, nur lösen sich die Hartley'schen Banden in feinere Banden auf, so daß man eher von Bandengruppen sprechen kann, welche gewissen Banden bei der Lösung entsprechen. In dieser Hinsicht nähert sich das Gesamtbild des Phosphorescenzspektrums des Benzols mehr dem Absorptionsspektrum des Dampfes als dem der Lösung. Um zu sehen, ob nicht vielleicht bei sehr niedriger Temperatur eine Veränderung im Absorptionsspektrum der Lösung eintritt, wurde dasselbe bei verschiedenen Temperaturen unterhalb Null bis zur Temperatur der flüssigen Luft aufgenommen. Es ergab sich aber ähnlich wie in den von J. Becquerel[5] untersuchten Fällen nur eine Verengung der Absorptionsbanden.

Schon ein Blick auf das Phosphorescenzspektrum zeigt, daß die sieben Bandengruppen der Phosphorescenz sieben Banden der Absorption entsprechen. Berechnen wir jetzt die Schwingungszahlen, welche den Mittelpartieen der Phosphorescenzgruppen entsprechen,

[1] W. Mies, Zeitschr. für wiss. Phot. **7,** 357 (1909).
[2] J. Pauer, Wied. Ann. **61,** 363 (1897).
[3] W. Friedrichs, Zeitschr. für wiss. Phot. **3,** 154 (1905).
[4] L. Grebe, Zeitschr. für wiss. Phot. **3,** 376 (1905).
[5] J. Becquerel, Radium **4,** 328 (1907).

so erhalten wir beinahe konstante Differenzen, wie man aus folgender Zusammenstellung sieht.

Absorption	371	383	391	401	411	421	428
Phosphorescenz . .	231	241	250	261	272	282	291
Differenz	140	142	141	140	139	139	137

Um zu sehen, welcher Genauigkeit der Messungen die Abweichungen von der mittleren konstanten Differenz entsprechen, wollen wir die umgekehrte Rechnung ausführen. Die mittlere konstante Differenz der Schwingungszahlen ist gleich 140 Einheiten. Legen wir der Rechnung die genau bestimmten Schwingungszahlen der Mitten der Absorptionsbanden zugrunde, so erhalten wir folgende Reihe für die Schwingungszahlen der Mitten der Phosphorescenzbanden :

berechnet	347	356	369	383	398	411	433
beobachtet	346	355	368	382	399	416	432

Da, wie schon gesagt, die Messungen der Spektrogramme nur eine Genauigkeit von $\pm$ 3 $\mu\mu$ zulassen, so können wir die Abweichungen ohne weiteres als innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegend ansehen. »

Toluol, $C_6H_5.CH_3$, *Aethylbenzol*, $C_6H_5.C_2H_5$, *n-Propylbenzol*, $C_6H_5.C_3H_7$.

Die Phosphorescenzspektren dieser Verbindungen scheinen sehr wenig von einander verschieden zu sein, wie die folgenden Angaben der Wellenlängen zeigen :

Toluol	412	406	389	380	365	358	346
Aethylbenzol	412	405	387	378	364	358	345
Propylbenzol	413	405	389	379	365	358	344

Diese Spektren sind regelmäßig gebaut, wie sich aus den Schwingungszahlen ergibt.

Toluol			Äthylbenzol			Propylbenzol		
242	4	246	242	4	246	242	5	247
15		17	16		19	15		17
257	6	263	258	7	265	257	7	264
17		17	16		15	17		16
275	6	280	274	6	280	274	6	280
15			16			16		
289			290			290		

Die Gesetzmäßigkeit in der Anordnung der Banden bei diesen Verbindungen tritt nicht so deutlich hervor wie bei Benzol; der Eintritt einer Alkylgruppe statt eines Wasserstoffatoms hat die Anordnung der Banden gestört. Faßt man Äthyl- und Propylbenzol als Alkylderivate des Toluols auf: $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5.CH_2(CH_3)$ $C_6H_5CH_2(C_2H_5)$, so kann man auch bemerken, daß der Eintritt von nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikalen in die Seitenkette nur sehr geringe Änderungen im Typus des Spektrums veranlaßt.

Die Absorptionsspektren von Toluol und Äthylbenzol im dampfförmigem Zustande wurden von Pauer[1] und Grebe[2] untersucht. Sie bestehen aus mehreren Banden, die regelmäßig angeordnet sind. Das Spektrum des Äthylbenzols ist etwas bandenreicher als das des Toluols (bei gleicher Schichtdicke und Temperatur); die vorhandenen Banden entsprechen genau solchen des Toluols, sind jedoch gegen diese nach dem Ultraviolett verschoben. Da man auch beim Phosphorescenzspektrum kleine eine Verschiebung nach Ultraviolett annehmen kann, so kann man daraus schließen, daß die Phosphorescenzspektren sich ebenso wie die entsprechenden Absorptionsspektren der Dämpfe verhalten. Die

[1] Pauer, l. c.
[2] Grebe, l. c.

drei isomeren *Xylole*, $C_6H_4(CH_3)_2$, geben sehr charakteristische Phosphorescenzspektren. Sie bestehen je aus einer einzelnen Bande im ultravioletten Ende des Spektrums und drei Bandengruppen, von denen eine jede sich aus drei Banden zusammensetzt. Die Wellenlängen sind die folgenden :

o-Xylol	413	407	400	390	383	378	367	361	356	348
m-Xylol	423	416	409	397	388	382	373	367	361	354
p-Xylol	427	419	412	401	395	389	377	370	365	355

Die entsprechenden Schwingungszahlen lassen sich in Serien anordnen, wie die Tabelle zeigt :

o-Xylol.

242	4	246	4	250
15		15		15
257	4	261	4	265
15		16		16
272	5	277	4	281
15				
287				

m-Xylol.

236	4	240	5	245
16		17		17
252	5	257	5	262
16		15		15
268	4	272	5	277
15				
283				

p-Xylol.

234	4	238	4	242
15		15		15
249	4	253	4	257
16		17		17
265	5	270	4	274
17				
282				

Alle drei Spektren sind sehr regelmäßig gebaut und haben denselben Typus. Die Banden des Metaxylols sind nicht so scharf gesondert wie die der anderen Isomeren. Man bemerkt hier, daß die Stellung der substituierenden Gruppe im Benzolring von Einfluß auf das Phosphorescenzspektrum ist und daß die Entfernung von der Orthostellung eine Verschiebung des Spektrums nach Rot hervorruft. Dasselbe Resultat hat Hartley bei den Absorptionsspektren der genannten Isomeren gefunden.

Für Paraxylol hat J. v. Kowalski[1] festgestellt, daß die Banden des Phosphorescenzspektrums den von Mies[2] für alkoholische Lösungen gefundenen Absorptionsbanden entsprechen.

Wie erwähnt, hat Goldstein[3] diese drei Isomeren auf Kathodoluminescenz untersucht. Er findet, daß der Spektraltypus der Luminescenz dieser Verbindungen identisch ist und zählt die Spektren von Orthoxylol und Paraxylol zu den schönsten, die im ganzen Gebiet der Spektralanalyse beobachtet worden sind. O. Fischer[4],

[1] J. v. Kowalski, Anz. der Akad. Wiss. Krakau 17 (1910).
[2] W. Mies, l. c.
[3] E. Goldstein, Ber. phys. Ges. **6**, 185 (1904).
[4] O. Fischer, l. c.

der diese Spektren des Ortho- und Paraxylols photographiert hat, findet bei ihnen einen regelmäßigen Bau: das Spektrum des Orthoxylols besteht aus drei, das des Paraxylols aus zwei Serien. Ein genauer Vergleich beider Xylole war wegen der Unvollständigkeit des Paraxylolsspektrums nicht möglich. J. v. Kowalski[1] hat darauf hingewiesen, daß das von Goldstein beobachtete Kathodoluminescenzspektrum im Vergleich mit dem Phosphorescenzspektrum nach Rot verschoben ist, und daß die Schwingungsdifferenzen zwischen entsprechenden Banden, obwohl sie nahe liegende Zahlen geben, dennoch etwas größer werden, je größer die Schwingungszahl ist. Dasselbe Resultat habe ich für Orthoxylol gefunden. Die ersten Glieder der drei von O. Fischer gefundenen Serien sind Banden mit folgenden Wellenlängen:

540 533 526 520 513 506 500 494 488

Die entsprechenden Schwingungszahlen sind:

185 188 190 192 195 198 200 202 205

Die Differenzen der Schwingungszahlen haben folgende Werte:

Phosphorescenzspektrum	242	246	250	257	261	265	272	277	281
Kathodoluminescenzspektrum	185	188	190	192	195	198	200	202	205
Differenzen	57	58	60	65	66	67	72	75	76

d. h. die Differenzen wachsen mit zunehmender Schwingungszahl.

Pseudocumol, $C_6H_3(CH_3)_3$ 1 : 2 : 4 kann durch Einführung dreier Methylgruppen in den Benzolkern ent-

[1] J. v. Kowalski, Anz. der Akad. Wiss. Krakau, 17 (1910).

standen gedacht werden. Das Spektrum zeigt folgende Banden:

427 412 400 388 377 365 356

Außerdem sind noch Banden vorhanden zwischen 427 und 412, zwischen 400 und 388 und zwischen 377 und 365, die jedoch so diffus sind, daß sie nicht gemessen werden konnten. Dieses Spektrum erinnert sehr an das des Paraxylols. Daraus kann man schließen, daß die Einführung einer Methylgruppe in die Stelle 2 oder 6 des Paraxylols keinen merklichen Einfluß auf das Spektrum ausübt.

Die Regelmäßigkeit in der Lage der Banden ist aus den Schwingungszahlen zu ersehen

234	?	243
16		15
250	?	258
15		16
265	?	274
16		
281		

Das *Mesitylen*, $C_6H_3(CH_3)_3$ 1 : 3 : 5, ein Isomeres des Pseudocumols, hat fast dieselbe Anordnung der Banden, wie folgende Wellenlängen

400 392 385 376 369 362 356

und Schwingungszahlen

250	5	255	5	260
16		16		16
266	5	271	5	276
15				
281				

zeigen. Außer diesen sind noch einige Banden im weniger brechbaren Teile des Spektrums vorhanden, deren Lage nicht bestimmt werden konnte.

Cymol, $C_6H_4.CH_3.CH(CH_3)_2$ 1 : 4 leitet sich durch Einführung einer Methylgruppe und einer Isopropylgruppe vom Benzol ab. Das Spektrum besteht aus diffusen Banden, welche nicht alle gemessen werden konnten. Es wurden gemessen

397 385 373 364 353

Die folgenden Schwingungszahlen weisen einen gesetzmäßigen Bau des Spektrums auf

252 8 260
16 15
268 7 27
1
28

Phenole.

Phenol, $C_6H_5.OH$, entsteht durch die Einführung einer Hydroxylgruppe in den Benzolkern. Das Spektrum besteht aus unscharf begrenzten Banden mit folgenden Wellenlängen

408 396 383 371 361 351

Die entsprechenden Schwingungszahlen zeigen, daß das Spektrum regelmäßig gebaut ist:

245 8 253
16 17
261 9 270
16 15
277 8 285

Die drei isomeren *Kresole*, $C_6H_4.CH_3.OH$, die neben der Hydroxylgruppe noch die Methylgruppe in dem Benzolkern enthalten, ergaben Spektren von demselben Typus, wie die Wellenlängen

o-Kresol	397	385	374	363	353	
m-Kresol	408	397	385	373	362	354
p-Kresol	411	398	385	373	363	

und die Schwingungszahlen

o-Kresol			m-Kresol			p-Kresol		
		252	245	7	252	243	8	251
		15	15		16	17		17
260	7	267	260	8	268	260	8	268
15		16	16		15	16		
275	8	283	276	7	283	276		

zeigen. Diese Spektren sind unvollständig, da nicht alle Banden meßbar waren ; sie differieren untereinander sehr wenig. Im Vergleich mit dem Spektrum des Phenols sind sie nach Rot verschoben, was man der Methylgruppe zuschreiben kann ; die Verschiebung ist beim p-Kresol am größten.

Xylenole, $C_6H_3(CH_3)_2OH$. Die einzelnen Spektralbanden der untersuchten beiden Xylenole $CH_3 : CH_3 : OH$ 1 : 2 : 4 und 1 : 4 : 5 sind sehr breit und fließen zusammen, so daß die Ausmessung sehr erschwert ist. Es gelang mir nur, die Banden des Xylenols 1 : 4 : 5 auszumessen.

Es sind folgende :

401 389 378 366 357

Die entsprechenden Schwingungszahlen sind

249	8	257
16		16
265	8	273
15		
280		

Das Spektrum ist regelmäßig gebaut und erinnert an den Typus der Spektren des Phenols und der Kresole.

Benzylalkohol, $C_6H_5 . CH_2OH$, Kettenisomer mit den Kresolen entsteht aus Toluol durch Ersatz eines Wasserstoffatoms in der Seitenkette durch eine Hydroxylgruppe. Sein Spektrum ist dem des Toluols ähnlich; nur sind die Banden nicht so scharf begrenzt. Es wurden folgende Banden gemessen:

388 380 366 359 346

Im weniger brechbaren Teile des Spektrums sind noch Banden vorhanden, deren Lage nicht bestimmt werden konnte.

Die entsprechenden Schwingungszahlen sind folgende:

257	6	263
16		16
273	6	279
16		
289		

Die Hydroxylgruppe in der Seitenkette hat also keinen merklichen Einfluß auf das Phosphorescenzspektrum.

Äther.

Es wurden nur die drei isomeren Tolyl-methyläther, gewöhnlich *Kresolmethyläther* genannt, $C_6H_4.CH_3.OCH_3$, untersucht. Sie ergaben folgende Spektren:

o-Kresolmethyläther	385	376	362	355	
m- » »	400	390	377	366	357
p- » »	412	400	390	377	366.

Die Banden sind verschwommen und konnten deshalb nicht alle gemessen werden. Sie sind regelmäßig verteilt, wie es aus den Schwingungszahlen folgt.

o-Kresolmethyläther			m-Kresolmethyläther			p-Kresolmethyläther		
260	6	266			250	242	8	250
16		15			15	15		15
276	5	281	257	8	265	257	8	265
			16		15	16		
			273	7	280	273		

Im Vergleich mit den Feststellungen bei den Kresolen sind die Spektren nach Rot verschoben, was man dem Ersatz der Hydroxylgruppe durch Metoxygruppe zuschreiben kann.

Anilin und seine Derivate.

Diese Verbindungen phosphorescieren sehr stark; ihre Spektren bestehen aus breiten Banden, die sehr diffus sind und so zusammenfließen, daß ihre Ausmessung ganz unmöglich ist. Zur Untersuchung gelangten *Anilin*, $C_6H_5NH_2$, die drei isomeren *Toluidine*, $C_6H_4.CH_3,NH_2$, *Methylanilin*, $C_6H_5.NHCH_3$, *Aethylanilin*, $C_6H_5NHC_2H_5$, und *Dimethylanilin* $C_6H_5N(CH_3)_2$.

Es gelang mir nur, das Spektrum des Anilins auszumessen und folgende Banden zu ermitteln:

424 411 396 383 372

Das Spektrum ist regelmäßig gebaut, wie die Schwingungszahlen

		236
		16
243	9	252
18		17
261	8	269

erkennen lassen.

Das Absorptionsspektrum des Anilins im dampfförmigen Zustande besteht aus mehreren einfachen und doppelten Linien. Im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des Benzols ist eine bedeutende Verschiebung nach Rot bemerkbar. Das Phosphorescenzspektrum des Phenols zeigt gleichfalls eine Verschiebung in demselben Sinne.

Benzylamin, $C_6H_5CH_2NH_2$, das aus Toluol durch Ersatz eines Wasserstoffs in der Seitenkette durch die Aminogruppe entsteht, zeigt ein Spektrum, das dem des Toluols ähnlich ist. Es folgt daraus, daß die Aminogruppe in der Seitenkette keinen erheblichen Einfluß auf das Phosphorescenzspektrum ausübt.

Es gelang mir, folgende Banden auszumessen:

391 380 367 360 347

Die entsprechenden Schwingungszahlen lassen sich so anordnen :

256 7 263
16 15
272 6 278
16
288

Säuren.

Benzoesäure, C_6H_5COOH, entsteht theoretisch durch Ersatz eines Wasserstoffatoms des Benzolkerns durch die Carboxylgruppe. Das Spektrum besteht aus symmetrisch gelagerten Banden mit folgenden Wellenlängen :

416 405 391 379 366

Die entsprechenden Schwingungszahlen sind :

240
16
247 9 256
17 17
264 9 273

Die drei isomeren *Toluylsäuren* $C_6H_4.CH_3.COOH$, die neben der Carboxyl- auch die Methylgruppe in dem Benzolkern tragen, zeigen Spektren von demselben Typus wie die Benzoesäure :

o-Toluylsäure 404 392 379 367
m- » » 425 412 400 386 374
p- » » 424 410 398 384 373.

Schwingungszahlen :

o-Toluylsäure			m-Toluylsäure			p-Toluylsäure		
					235			235
					15			16
247	8	255	243	7	250	244	7	251
17		17	16		17	17		17
264	8	272	259	8	267	261	7	268

Von den drei isomeren *Aminobenzoesäuren*,

$$C_6H_4NH_2.COOH ,$$

besitzen die ortho- und die para-Säure Spektren, die aus einer Bande bestehen, welche ungefähr zwischen 400 und 500 liegt. Die meta-Verbindung leuchtet so schwach, daß ihr Spektrum nicht photographiert werden konnte.

Von den drei isomeren *Oxybenzoesäuren*,

$$C_6H_4.OH.COOH ,$$

weist die ortho-Verbindung eine enge Bande auf, die ungefähr zwischen 460 und 490 liegt, die meta-Verbindung dagegen eine breite Bande zwischen 390 und 500, die para-Oxybenzoesäure zeigt ein Spektrum mit mehreren Banden, die regelmäßig angeordnet sind.

Wellenlängen :

433 421 405 392 379

Schwingungszahlen :

231	7	238
16		17
247	8	255
17		
264		

Das Isomere der Toluylsäure, die *Phenylessigsäure*, $C_6H_5CH_2COOH$, deren Carboxylgruppe in der Seitenkette steht, besitzt ein Spektrum, das dem des Toluols ähnlich ist, wie sich aus den folgenden Wellenlängen ergibt:

386 379 364 357 344

Die Schwingungszahlen lassen sich so anordnen:

259	5	264
16		16
275	5	280
16		
291		

Die Carboxylgruppe hat also keinen erheblichen Einfluß auf das Spektrum, wenn sie in der Seitenkette steht.

Nitrile.

Zur Untersuchung gelangten solche Nitrile, die sich vom Benzol durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Cyangruppe ableiten. Sie zeigen sehr lebhafte Phosphorescenz, ihre Spektren sind regelmäßig gebaut und die Banden deutlich gesondert.

Benzonitril, C_6H_5CN, gibt Banden mit folgenden Wellenlängen:

451 441 431 421 412 405 395 387 381 371

Die Schwingungszahlen lassen sich in Serien zerlegen:

222	5	227	5	232
16		16		15
238	5	243	4	247
15		15		16
253	5	258	5	263
17				
270				

Die drei isomeren *Tolunitrile*, $C_6H_4(CN)CH_3$, besitzen denselben Typus der Spektren.

o-Tolunitril [1]	426	418	411	400	393	380	375			
m- » »	465	455	444	433	423	416	405	396	391	379
p- » »	460	452	445	429	422	415	402	395	389	377

Schwingungszahlen:

o-Tolunitril					m-Tolunitril					p-Tolunitril				
					215	5	220	5	225	217	4	221	4	225
					16		16		15	16		16		16
235	4	239	4	243	231	5	236	4	240	233	4	237	4	241
15		16		16	16		16		16	16		16		16
250	5	255	4	259	247	5	252	4	256	249	4	253	4	257
17					17					16				
267					264					265				

Die vertikalen und horizontalen Differenzen sind bei allen drei Isomeren fast gleich. Die Spektren erinnern an die der Xylole, doch sind sie bedeutend nach Rot verschoben, was man der Cyangruppe zuschreiben kann.

Mehrkernige Kohlenwasserstoffe.

Diphenylmethan, $CH_5.CH_2.C_6H_5$. Diese Substanz, die man als Toluol ansehen kann, in dem ein Wasserstoffatom der Seitenkette durch C_6H_5 ersetzt ist, hat ein regelmäßig gebautes Spektrum von dem Typus des Toluols. Es wurden folgende Banden gemessen:

416 406 389 380 366 359 347

[1] Es sind noch drei Banden im weniger brechbaren Ende vorhanden, deren Lage nicht bestimmt werden konnte.

Die entsprechenden Schwingungszahlen ergaben zwei Serien:

240	6	246
17		17
257	6	263
16		16
273	6	279
15		
288		

Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$. In dem Spektrum finden sich mehrere Banden, die so breit und verschwommen sind, daß das Ausmessen unmöglich war.

Verbindungen mit kondensierten Atomringen.

Aus dieser Gruppe von Verbindungen gelangten zur Untersuchung: Naphthalin [1] und die beiden Isomeren: Anthracen und Phenanthren [1].

Naphthalin, $C_{10}H_8$, phosphoresciert mit grünlichgelbem Lichte und gibt nach längerer Exposition ein Spektrum, das aus nur einer Bande besteht, deren Mitte ungefähr bei 470 liegt.

Die Naphthalinderivate phosphorescieren meistens mit gelbem Lichte, und da, wie schon gesagt, der benutzte Spektrograph eine sehr kleine Dispersion im sichtbaren Teile des Spektrums hat, konnten diese Verbindungen nicht untersucht werden.

Anthracen [2], $C_{14}H_{10}$ phosphoresciert hellblau. Sein

[1] Zur Annahme der Spektren wurden sowohl allo- wie panchromatische Platten benutzt.

[2] Die benutzte Substanz war ein « käufliches » Kahlbaum'sches Präparat, das einmal aus Äthylalkohol umkrystallisiert worden war.

Spektrum besteht aus Banden mit folgenden Wellenlängen:

436 431 422 408

Im weniger brechbaren Ende sind noch einige Banden vorhanden, die sehr schwach und diffus sind. Die Banden 436 und 408 sind durch ihre besondere Stärke gekennzeichnet.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$, leuchtet sehr stark mit grüngelber Farbe. Die Messung ergab für sechs Banden folgende Wellenlängen:

498 470 460 436 422 408

Es sind noch einige Banden vorhanden, die nicht gemessen werden konnten, da sie wenig intensiv und verwaschen sind. Bei dem Vergleich der Spektren von diesen zwei Isomeren sehen wir, daß sie drei gemeinsame Banden besitzen, nämlich 436, 422 und 408. Die Bande 470 des Naphthalins findet man auch bei dem Phenanthren. Alle drei Verbindungen wurden unter anderen von Goldstein [1] spektroskopisch, von Fischer [2] spektrographisch auf Kathodoluminescenz untersucht und zwar im sichtbaren Gebiet des Spektrums. Bei Naphthalin hat Goldstein unter anderen eine breite violette Bande beobachtet, Fischer dagegen auf der Platte drei sehr breite Banden, eine blaue und zwei violette, deren Lage aber wegen ihrer äußerst geringen Intensität sich nicht feststellen ließ.

Für Phenanthren fand Fischer unter anderen die Banden 462, 434, 411, denen die Banden 460, 436 und

[1] E. Goldstein, Verh. der D. Phys. Ges. 156 (1904) und 185 (1904).

[2] O. Fischer, Zeitschr. für wiss. Phot. **6**, 305 (1908).

408 des von mir beobachteten Phosphorescenzspektrums innerhalb der Fehlergrenzen entsprechen. Diese drei Banden von besonderer Stärke hat Fischer im brechbareren Teile der Spektren sämtlicher untersuchter Naphthalinderivate, des Diphenyls und Phenanthrens gefunden. Er folgert daraus den schwer verständlichen Satz : « Es muß diesen Substanzen offenbar ein molekularer Bestandteil gemeinsam sein, dessen Beständigkeit in den Kathodenstrahlen von der verschiedenen chemischen Struktur der Verbindungen in unbekannter Weise beeinflußt wird. » Bei Anthracen fand er, daß diese drei Banden ungefähr um die konstante Differenz von 10 $\mu\mu$ nach Rot verschoben waren.

V. Zusammenfassung.

Überblickt man die erhaltenen Resultate, so kann man feststellen, daß das Phosphorescenzspektrum einer bestimmten Verbindung für sie charakteristisch ist in dem Sinne, daß es sich bei jeder chemischen Veränderung eines Körpers gleichfalls ändert. Wenn ein Wasserstoffatom im Benzolkerne durch gewisse Atomgruppen, wie Methyl-, Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl-, Cyangruppe ersetzt wird, so macht sich die Wirkung dieser Gruppen deutlich bemerkbar, der Charakter des Spektrums ändert sich vollständig. Wenn jedoch die genannten Gruppen in die Seitenkette treten, so bleibt der Typus der Spektren nach den bisherigen Beobachtungen derselbe, es ändert sich nur die Lage der Banden, sie verschieben sich nach dem einen oder dem anderen Ende des Spektrums. Dasselbe läßt sich auch bei den stellungsisomeren Verbindungen bemerken. Die Kettenisomere dagegen weisen einen ganz verschiedenen Charakter der Spektren auf.

Bei einigen Verbindungen findet man einen Zusammenhang zwischen dem Spektrum der Phosphorescenz und dem der Kathodoluminescenz; auch stehen die Phosphorescenzspektren in einigen Fällen zu den Absorptionsspektren in enger Beziehung.

Fast alle untersuchten Verbindungen weisen einen regelmäßigen Bau der Spektren auf; dieselben bestehen aus Banden, die sich in Serien anordnen lassen.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung	7
II. Historischer Teil	8
III. Versuchsanordnung	20
1. Beschreibung der Methode. Spektrograph	20
2. Ausmessung der Spektren	22
IV. Resultate der Untersuchung	26
1. Einfluß der Konzentration und Verunreinigungen	26
2. Einfluß des Lichtes	28
3. Einfluß des Lösungsmittels	29
4. Beschreibung der Phosphorescenzspektren	30
V. Zusammenfassung	53

CURRICULUM VITAE.

Am 13. Juni 1880 wurde ich Josef Anton Dzierzbicki in Swięciny (Russisch-Polen) geboren. Meine Schulbildung verdanke ich dem II. Gymnasium zu Warschau. Vom September 1900 an studierte ich neun Semester lang auf dem dortigen Polytechnikum und verließ dasselbe mit dem Titel « diplomierter Ingenieur », um dann zwei Jahre in der Zuckerindustrie tätig zu sein. Da mir das Verbleiben in der Technik nicht zusagte, bezog ich im Jahre 1907 die Universität Freiburg in der Schweiz, um dort Naturwissenschaften und speziell Physik zu studieren. Hier wurde ich im Jahre 1909 zum Assistenten am physikalischen Institut ernannt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren : Anisimow, Bewad, Biernacki, Boguski, Isajew, Jerczykowski, Kasmin, Korotkiewicz-Noczewnoj, Lagorio, De Launay, Meyer, Palladin, Solonina, Wagner, Wulff, in Warschau ; Bistrzycki, Daniels, Estreicher, Glücksmann, Gockel, v. Kowalski, in Freiburg.

Allen meinen Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.